



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000321788 A**(43) Date of publication of application: **24.11.00**

(51) Int. Cl. **G03F 7/32**  
**G03F 7/00**

(21) Application number: **11134046**(22) Date of filing: **14.05.99**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAMIYA SHUICHI**  
**HASHI HISAKO**  
**MASUDA TAKAYUKI**

(54) **ALKALINE DEVELOPMENT PROCESSING LIQUID FOR PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND PLATE MAKING METHOD FOR PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE**

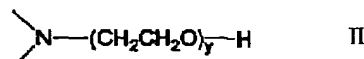
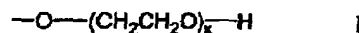
saccharose, etc., which have a buffer effect in an adequate pH region and are more preferable.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make it possible to form highly sharp and bright images without giving defects to an image part by incorporating an ethylene oxide adduct having specific groups into the above liquid and specifying the potassium ion content to the total content of alkaline metal cation and ammonium ions to a specific value.

**SOLUTION:** This alkaline development processing liquid contains the ethylene oxide adduct having the groups expressed by formulas I and II and the potassium ion content to the total content of alkaline metal cation and ammonium ions is 50 to 100%. In the formulas I and II, (x) and (y) denote an integer of  $\geq 1$ . The alkaline development processing liquid is an aqueous alkaline solution and consists of alkali silicate or nonreducing sugar and base. The alkali silicate denotes alkalinity when dissolved in water and is, for example, sodium silicate, etc. The nonreducing sugar is preferably sugar alcohol and saccharose and above all, D-sorbitol,



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-321788  
(P2000-321788A)

(43)公開日 平成12年11月24日(2000. 11. 24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32	2 H 0 9 6
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平11-134046

(22)出願日 平成11年5月14日(1999. 5. 14)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 高宮 周一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72)発明者 波止 久子

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

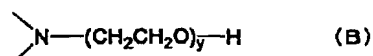
(54)【発明の名称】 平版印刷版用アルカリ現像処理液及び平版印刷版の製版方法

(57)【要約】

【課題】 画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成しうる平版印刷版用アルカリ現像処理液及び平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 下記式(A)又は(B)で表される基〔x、y: 1以上の整数〕を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物を含有し、且つアルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対するカリウムイオン含有率(モル比)が、50~100%である平版印刷版用アルカリ現像処理液。赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する平版印刷用原版を赤外線照射により画像様に露光した後、前記平版印刷版用アルカリ現像処理液で現像する平版印刷版の製版方法。

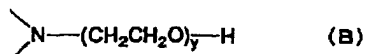
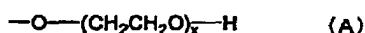
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(A)又は(B)で表される基を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物を含有し、且つアルカリ現像処理液中のアルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対するカリウムイオン含有率(モル比)が、50～100%であることを特徴とする平版印刷版用アルカリ現像処理液。

【化1】



【式中、x及びyは、1以上の整数を表す。】

【請求項2】 赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する平版印刷用原版を赤外線照射により画像様に露光した後、請求項1に記載の平版印刷版用アルカリ現像処理液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンピュータ等のデジタル信号に基づき、赤外線レーザー走査により直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用原版のアルカリ現像用の現像処理液及び平版印刷版の製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、レーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー、半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、このデジタルデータから直接製版するシステムの露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】レーザー書き込みに適する画像記録材料として、例えば、特開平7-285275号公報には、クレゾール樹脂のような結着剤と、光を吸収して熱を発生する物質と、キノンジアジドのような、熱分解性であって、且つ分解前の状態では、前記結着剤の溶解性を実質的に低下させる化合物と、を含有するポジ型の画像記録材料が提案されている。これは、赤外線照射により、露光部分において、前記光を吸収して熱を発生する物質が発熱し、露光部分をアルカリ可溶性にするもの(ヒートモード型)であるが、支持体であるアルミニウムに吸熱されてしまうため熱効率が低く、現像工程におけるアルカリ現像処理液に対する溶解性は満足のいくものではなかった。このため、現像液のアルカリ濃度を上げ、露光部分の溶解性を確保してきた。

【0004】ところが、ヒートモード型の平版印刷用原版は、上記のような高濃度のアルカリ条件下では、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性が低く、画像記録材料表面に僅かに傷があるだけで溶解され、画像部に欠陥を生ずる等の問題があった。特に、アルカリ水溶

液に対して可溶性の高い高分子化合物を使用するポジ型の平版印刷用原版において、その傾向はより顕著であった。従って、非画像部に残膜が生じないように、アルカリ現像液のアルカリ濃度を上げるには限度があり、形成した画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成するのは困難であった。特に、ドット部や細線等を含む精細な画像において、その高鮮鋭化、再現性の向上が要求されている。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成しうる平版印刷版用アルカリ現像処理液及び平版印刷版の製版方法を提供することを目的とする。

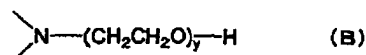
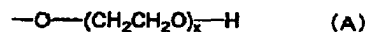
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、画像部の溶解抑止力を向上しうる成分に関し鋭意検討を重ねた結果、エチレンオキサイド基を有する化合物を含有し、さらにアルカリ現像処理液中のカリウムイオン(K<sup>+</sup>)量を増加することにより、画像部のアルカリ可溶性を低下させることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

【0007】<1> 下記式(A)又は(B)で表される基を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物を含有し、且つアルカリ現像処理液中のアルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対するカリウムイオン含有率(モル比)が、50～100%であることを特徴とする平版印刷版用アルカリ現像処理液である。

【0008】

【化2】



【式中、x及びyは、1以上の整数を表す。】

40 【0009】<2> 赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する平版印刷用原版を赤外線照射により画像様に露光した後、前記<1>に記載の平版印刷版用アルカリ現像処理液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の平版印刷版用現像処理液は、分子内に—O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>H又は—N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>H【式中、x及びyは、1以上の整数を表す。】で表される基を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物を含有し、且つアルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対するカリウムイオ

ン含有率（モル比）が、50～100%であって、さらに他の成分を含有してなる。本発明の平版印刷版の製版方法においては、赤外線照射により画像様に露光した、赤外線吸収剤を含有する平版印刷用原版を、分子内に $-O(CH_2CH_2O)_xH$ 又は $-N(CH_2CH_2O)_yH$ 〔式中、 $x$ 及び $y$ は、1以上の整数を表す。〕で表される基を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物と、さらにアルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対して50～100%（モル比）のカリウムイオンと、を含有するアルカリ現像処理液で現像する。以下、本発明の平版印刷版の製版方法について説明し、該説明を通じて本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液の詳細をも明らかにする。

【0011】本発明の製版方法では、平版印刷用原版として、支持体上に、少なくとも赤外線吸収剤を含有する画像形成層を有する平版印刷用原版を用い、該平版印刷用原版にデジタルデータに基づき赤外線レーザーを照射して所望の画像様に露光すると、前記赤外線吸収剤によりレーザー光が効率よく吸収され、下記過程を通じて画像が形成される。即ち、ポジ型の平版印刷用原版の場合には、露光による吸収エネルギーの蓄積により露光部分のみが発熱してアルカリ水に可溶性となり、後述する本発明のアルカリ現像処理液を用いた現像処理により、露光部のみが除去されて所望の画像が形成され、ネガ型の平版印刷用原版の場合には、露光による吸収エネルギーの蓄積により露光部分のみが発熱して酸を発生すると、この酸により共存する架橋剤が架橋反応を起こし、露光部のみがアルカリ水に不溶性となって像を形成する一方、非露光部では後述する本発明のアルカリ現像処理液を用いた現像処理により除去されて、所望の画像が形成される。

【0012】以下、前記現像処理に用いる本発明のアルカリ現像処理液について説明する。前記現像処理に用いるアルカリ現像処理液（以下、単に「現像液」ということがある。）は、アルカリ性の水溶液であって、従来公知のアルカリ水溶液の中から適宜選択することができる。前記アルカリ水溶液としては、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基とからなる現像液が挙げられ、特にpH12.5～13.5のものが好ましい。前記ケイ酸アルカリとしては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであり、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等のアルカリ金属ケイ酸塩、ケイ酸アンモニウム等が挙げられる。前記ケイ酸アルカリは、1種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0013】前記アルカリ水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 $SiO_2$ とアルカリ酸化物 $M_2O$ （ $M$ は、アルカリ金属又はアンモニウム基を表す。）との混合比率、及び濃度の調整により、現像性を容易に調節することができる。前記アルカリ水溶液の中でも、前記酸化ケ

イ素 $SiO_2$ とアルカリ酸化物 $M_2O$ との混合比率（ $SiO_2/M_2O$ :モル比）が0.5～3.0のものが好ましく、1.0～2.0のものがより好ましい。前記 $SiO_2/M_2O$ が、0.5未満であると、アルカリ強度が強くなっていくため、平版印刷用原版の支持体として汎用のアルミニウム板等をエッチングしてしまうといった弊害を生ずることがあり、3.0を超えると、現像性が低下することがある。

【0014】また、現像液中のケイ酸アルカリの濃度としては、アルカリ水溶液の重量に対して1～10重量%が好ましく、3～8重量%がより好ましく、4～7重量%が最も好ましい。前記濃度が、1重量%未満であると、現像性、処理能力が低下することがあり、10重量%を超えると、沈殿や結晶を生成しやすくなり、さらに廃液時の中和の際にゲル化しやすくなり、廃液処理に支障をきたすことがある。

【0015】前記非還元糖と塩基とからなる現像液において、非還元糖とは、遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために、還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明においては、これらのいずれも好適に用いることができる。

【0016】前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-アンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることができる。

【0017】上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。

【0018】前記ケイ酸アルカリもしくは非還元糖には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ

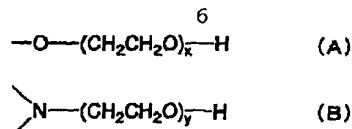
酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0019】中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0020】本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液は、上述のようなアルカリ水溶液中に、下記式(A)又は(B)で表される基を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物(以下、単に「エチレンオキサイド付加物」ということがある。)を含有して構成する。

【0021】

【化3】



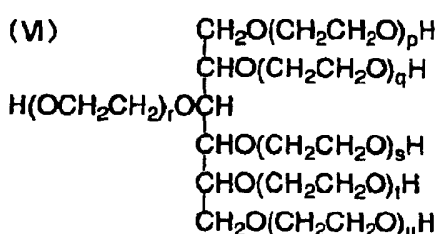
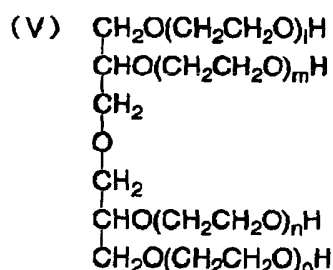
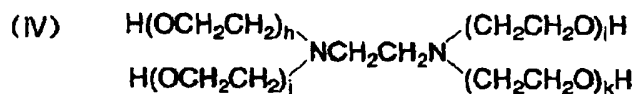
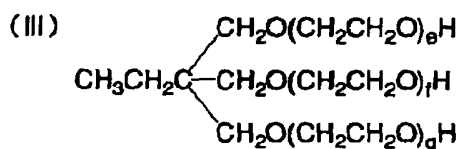
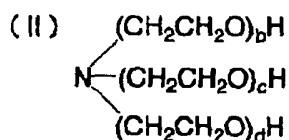
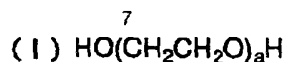
〔式中、x及びyは、1以上の整数を表す。〕

【0022】前記エチレンオキサイド付加物は、その構造中に前記式(A)又は(B)を少なくとも1つ有する化合物であり、特に前記式(B)のように、エチレンオキサイド基(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O;以下、「EO」と略記することがある。)が窒素原子と結合する基である場合には、該窒素原子に複数のエチレンオキサイド末端基(---(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),H)が結合した構造を有する化合物も好ましい化合物として挙げられる。

【0023】また、前記エチレンオキサイド付加物は、直鎖構造、分岐構造のいずれでもよく、例えば、以下に示すような(I)ポリエチレングリコール、(II)トリエタノールアミンEO付加物、(III)トリメチロールプロピルエーテルEO付加物、(IV)エチレンジアミンEO付加物、(V)ジグリセリルエーテルEO付加物、(VI)ソルビトールEO付加物等が挙げられる(下記構造式中、a~uは、それぞれ独立に1以上の整数を表す。)。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0024】

【化4】



【0025】中でも、画像部に対する十分な溶解抑止力を得る観点から、前記式(B)で表される基を構造内に有するものが好ましく、前記(II)トリエタノールアミンEO付加物がより好ましい。

【0026】前記エチレンオキサイド付加物の分子量としては、500～5000が好ましく、1000～4000がより好ましく、2000～3500が最も好ましい。前記分子量が、500未満であると、画像部に対する溶解抑止力を得ることができないことがあり、500を超えると、非画像部の現像性が低下することがある。前記式(A)及び(B)中のx、y、及び前記構造式中のa～uで表される1以上の整数は、前記エチレンオキサイドの分子量の範囲で適宜選択することができる。

【0027】前記エチレンオキサイド付加物の添加量としては、アルカリ現像処理液中に0.001～10重量

%が好ましく、0.05～5重量%がより好ましい。前記添加量が、0.001重量%未満であると、形成した画像部の可溶性を十分に抑制できないことがあり、10重量%を越えると、溶解抑止効果が強すぎて、現像感度が低下することがある。

【0028】上記のようなエチレンオキサイド付加物をアルカリ現像処理液中に含有することにより、アルカリ水溶液に可溶性の高い高分子化合物を使用した場合やアルカリ濃度を高めた場合でも、画像部が溶解して画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成することが可能となり、ドット部や細線等を含む精細な画像を高鮮鋭に再現することができる。尚、本発明においては、前記エチレンオキサイド付加物による画像部のアルカリ水溶液に対する溶解抑止効果は、後述のカリウムイオンとの相乗効果により達成される。

【0029】本発明のアルカリ現像処理液は、上記の通

り、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基とからなる現像液を用いるが、そのカチオン成分として、従来より $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ が用いられ、中でも、イオン半径の小さいカチオンを多く含有する系では、画像形成層への浸透性が高く現像性に優れる一方、画像部まで溶解して画像欠陥を生ずる。従って、アルカリ濃度を上げるには、ある程度の限度があり、画像部に欠陥を生ずることなく、且つ非画像部に画像形成層（残膜）が残存しないように完全に処理するためには、微妙な液性条件の設定が要求された。

【0030】しかし、前記カチオン成分として、そのイオン半径の大きいカチオンを用いることにより、画像形成層中への現像液の浸透性を抑制することができ、アルカリ濃度、即ち、現像性を低下させることなく、画像部の溶解抑止効果をも向上させることができる。従って、本発明においては、上記カチオンのうち、イオン半径の最も大きいカリウムイオン（ $\text{K}^+$ ）を用い、さらにこの $\text{K}^+$ 含有率（モル比）を、アルカリ現像処理液中に含まれる全カチオン成分、即ち、アルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対して、50～100%とし、現像性を維持しながら画像部に画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成できる。特に、ドット部や細線等を含む精細な画像を、より高鮮鋭に再現する場合に有効である。

【0031】前記カチオン成分としては、上記アルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンのほか、他のカチオンも用いることができる。

【0032】上述の通り、本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液は、分子内に $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 〔式中、 $x$ 及び $y$ は、1以上の整数を表す。〕で表される基を少なくとも1つ有するエチレンオキサイド付加物を含有し、さらにカリウムイオンの含有率（モル比）を、アルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対して、50～100%とすることで、現像性を維持しながら画像部に画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成しうるアルカリ現像処理液である。

【0033】本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液には、さらに現像性能を高める目的で、以下のような添加剤を加えることができる。例えば、特開昭58-75152号公報に記載の、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KBr}$ 等の中性塩、特開昭58-190952号公報に記載の、 $\text{EDTA}$ 、 $\text{NTA}$ 等のキレート剤、特開昭59-121336号公報に記載の、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等の錯体、特開昭50-51324号公報に記載の、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、 $N$ -テトラデシル- $N$ 、 $N$ -ジヒドロキシエチルベタイン等のアニオン又は両性界面活性剤、米国特許第4,374,920号明細書に記載の、テトラメチルデシジオール等の非イオン性界面活性剤、特開昭55-9594

6号公報に記載の、 $p$ -ジメチルアミノメチルポリスチレンのメチルクロライド4級化物等のカチオン性ポリマー、

【0034】特開昭56-142528号公報に記載の、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ソーダとの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭57-192951号公報に記載の、亜硫酸ソーダ等の還元性無機塩、特開昭58-59444号公報に記載の、塩化リチウム等の無機リチウム化合物、特開昭59-75255号公報に記載の、有機 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報に記載の有機ホウ素化合物、EP101010号明細書に記載の、テトラアルキルアンモニウムオキサライド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0035】本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液は、後述する赤外線レーザー感応型の画像形成層を有する平版印刷用原版の現像処理に最も適しているが、従来広く用いられている $\alpha$ -キノンジアジド化合物を含む画像形成層を有する画像記録材料の現像処理にも好適に適用可能である。

【0036】また、近年では、特に製版・印刷業界において、製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

【0037】この場合、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液を補充液として現像液の中に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の画像形成材料を処理できる。本発明においても、この補充方式を採用することが好ましい態様である。前記補充液としても、本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液を、現像用の現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液として使用することができる。

【0038】前記現像液及び補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて、種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加することもできる。前記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性界面活性剤が好ましく、前記有機溶剤としては、ベンジルアルコール等が好ましい。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。

【0039】さらに、必要に応じて、ハイドロキノン、

レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩若しくはカリウム塩等の無機塩系還元剤、有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0040】本発明のアルカリ現像処理液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は、水洗水や界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理がなされる。この後処理には、これらの処理液を種々組合わせて行うことができる。また、実質的に未使用の現像処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式とすることも可能である。

【0041】次に、本発明の平版印刷版の製版方法に用いられる平版印刷用原版について説明する。前記平版印刷用原版は、支持体上に画像形成層を有してなり、さらに必要に応じて他の層を有してなり、前記画像形成層には(A)赤外線吸収剤を含有し、さらに少なくとも

(B)アルカリ可溶性高分子化合物、(C)アルカリ可溶性高分子化合物と相溶させて該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、

(D)環状酸無水物を含有して構成される。また、ネガ型の平版印刷用原版の場合には、その画像形成層にさらに(E)熱により酸を発生する化合物と、(F)酸により架橋する架橋剤とを含有して構成される。

【0042】～(A)赤外線吸収剤～

赤外線吸収剤(以下、「(A)成分」ということができる。)は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する。本発明において使用可能な赤外線吸収剤としては、波長700nm以上の領域に、好ましくは波長750nm～1200nmの波長領域に赤外線を高効率に吸収しうる染料又は顔料が好ましく、波長760nm～1200nmの領域に吸収極大を有する染料又は顔料がより好ましい。

【0043】前記染料としては、市販の染料又は文献(例えば、「染料便覧」、有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載の公知のものが挙げられ、例えば、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリウム色素、ビリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0044】中でも、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載のシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載のメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載のナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載のスクワリウム色

素、英国特許434,875号明細書に記載のシアニン染料、米国特許5,380,635号明細書に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料等が好適に挙げられる。

【0045】また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好ましく、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号明細書)に記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載のビリリウム系化合物、特開昭59-216146号に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等、特公平5-13514号、同5-19702号に記載のビリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等も好ましい。

【0046】さらに、米国特許第4,756,993号明細書に記載の式(I)、(II)で表される近赤外吸収染料も好適なものとして挙げるることができる。上記のうち、シアニン色素、スクワリウム色素、ビリリウム塩、ニッケルチオレート錯体がより好ましい。

【0047】前記顔料としては、市販の顔料又はカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載の顔料が挙げられ、例えば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他ポリマー結合色素が挙げられる。

【0048】具体的には、例えば、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が挙げられる。中でも、カーボンブラックが好ましい。

【0049】前記顔料は、表面処理をせずに用いてもよいし、表面処理を施した後に用いてもよい。表面処理の方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。これらの表面処理の方法は、「金属石鹸の性質と応用」



(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0050】前記顔料の粒径としては、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ が最も好ましい。前記粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、感光層塗布液等の分散液を調製したときの分散物の安定性が劣化することがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、画像形成層の均一性が悪化することがある。

【0051】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に汎用の分散機等、公知の分散技術から適宜選択することができる。前記分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。その詳細については、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0052】前記染料又は顔料の含有量としては、画像形成層の全固形分重量に対して $0.01\sim 50$ 重量%が好ましく、 $0.1\sim 10$ 重量%がより好ましく、さらに染料の場合には、 $0.5\sim 10$ 重量%が最も好ましく、顔料の場合には、 $3.1\sim 10$ 重量%が最も好ましい。前記含有量が、 $0.01$ 重量%未満であると、感度が低くなることがあり、 $50$ 重量%を超えると、画像形成層の均一性が低下し、その耐久性が劣化することがある。

【0053】前記染料又は顔料は、他の成分と同一層に添加してもよいし、別の層を設けてそこに添加してもよい。別の層とする場合は、後述の(C)成分を含有する層に隣接する層に添加することが好ましい。また、染料又は顔料と、アルカリ可溶性高分子化合物とは同一の層に含有することが好ましいが、別の層にそれぞれ含有させても構わない。

【0054】(B)アルカリ可溶性高分子化合物—本発明に使用可能なアルカリ可溶性高分子化合物(以下、「(B)成分」ということがある。)としては、下記(1)～(3)の酸性基を主鎖及び/又は側鎖の構造中に有するアルカリ水可溶性の高分子を用いることができる。

- (1)フェノール基(—Ar—OH)
- (2)スルホンアミド基(—SO<sub>2</sub>NH—R)
- (3)置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。)

[—SO<sub>2</sub>NHCOR、—SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>R、—CONHSO<sub>2</sub>R]

前記(1)～(3)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。以下に、その具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものでは

ない。

【0055】(1)フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-又はm-/p-混合のいずれでもよい。)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂又はビロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有するモノマーを重合させた高分子化合物を挙げることもできる。

【0056】側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは、該重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。フェノール基を側鎖に有するモノマーとしては、フェノール基を側鎖に有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はヒドロキシステレン等が挙げられる。

【0057】具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシステレン、m-ヒドロキシステレン、p-ヒドロキシステレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に挙げるができる。

【0058】前記フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量としては、 $5.0\times 10^2\sim 2.0\times 10^5$ のものが、数平均分子量としては、 $2.0\times 10^2\sim 1.0\times 10^5$ のものが、画像形成性の点で好ましい。

【0059】また、フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、単独での使用のみならず、2種類以上を組合わせて使用してもよい。組合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮

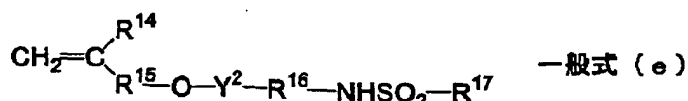
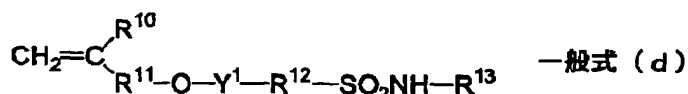
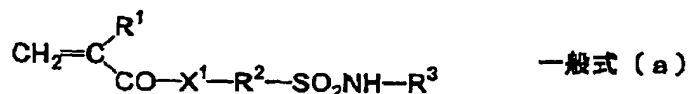
重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。これらの縮重合体も、重量平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^3$ のもの、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$ のものが好ましい。

【0060】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体、即ち、単独重合体又は前記モノマー構成単位に他の重合性モノマーを共重合させた共重合体を挙げることができる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとし\*

\*ては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ と、重合可能な不飽和結合と、をそれぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホン基又は置換スルホンイミノ基と、を有する低分子化合物が好ましい。前記低分子化合物としては、例えば、下記一般式(a)～(e)で表される化合物が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0061】

【化5】



【0062】式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は、それぞれ独立に酸素原子又は $\text{NR}^7$ を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素原子又は $\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{17}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基

を表す。 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子又は $\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ は、それぞれ独立に単結合又は $\text{CO}$ を表す。

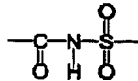
【0063】中でも、 $m$ -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 $N$ -( $p$ -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0064】(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶

性高分子化合物としては、例えば、活性イミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体を挙げることができる。活性イミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーを単独重合、或いは、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

【0065】

【化6】



【0066】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に挙げることができる。

【0067】さらに、上記のほか、前記フェノール基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちのいずれか2種類以上を重合させた高分子化合物、或いは、これら2種以上の重合性モノマーにさらに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物も好適に挙げられる。

【0068】フェノール基を有する重合性モノマー(M1)に、スルホンアミド基を有する重合性モノマー(M2)及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマー(M3)を共重合させる場合の配合比(M1:M2及び/又はM3;重量比)としては、50:50~5:95が好ましく、40:60~10:90がより好ましい。

【0069】アルカリ可溶性高分子化合物が、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位と、他の重合性モノマーの構成単位とから構成される共重合体である場合、該共重合体中に、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位を10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むことがより好ましい。前記モノマー構成単位の含有量が、10モル%未満であると、十分なアルカリ可溶性が得られずに、現像ラチチュードが狭くなることがある。

【0070】前記共重合体の合成方法としては、従来より公知のグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0071】前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマーを構成単位とする重合性モノマーと共重合させる、他の重合性モノマーとしては、例えば、下記(a)~(1)に挙げるモノマーを挙げることができるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0072】(a)2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類。

(b)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(c)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0073】(d)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド又はメタクリルアミド。

(e)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(f)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(g)スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0074】(h)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(i)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(j)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(k)マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(1)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0075】前記アルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に関わらず、膜強度の点で、

重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましく、重量平均分子量が5000~30000、数平均分子量が800~25000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものがより好ましい。また、前記アルカリ可溶性高分子化合物が、フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等である場合には、重量平均分子量が500~20000であって、数平均分子量が200~10000のものが好ましい。

【0076】前記アルカリ水可溶性高分子化合物の含有量としては、画像形成層の全固形重量に対して30~99重量%が好ましく、40~95重量%がより好ましく、50~90重量%が最も好ましい。前記含有量が、30重量%未満であると、画像形成層の耐久性が低下することがあり、99重量%を越えると、感度、耐久性が低下することがある。また、前記高分子化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組合わせて用いてもよい。

【0077】-(C)前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶させて該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物-

この(C)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な画像形成層用塗布液を形成しようとするとともに、アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用により、該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能(溶解性抑制作用)を有する化合物を指す。

【0078】また、加熱によりアルカリ可溶性高分子化合物に対する前記溶解性抑制作用は消滅するが、この赤外線吸収剤自体が加熱により分解する化合物である場合には、分解に十分なエネルギーが、レーザー出力や照射時間等の諸条件により付与されないと、アルカリ可溶性高分子化合物の溶解性抑制作用を十分に低下させることができず、感度が低下するおそれがある。このため、\*

\* (C)成分の熱分解温度としては、150℃以上が好ましい。

【0079】(C)成分としては、前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用を考慮して、例えば、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等の前記アルカリ可溶性高分子化合物と相互作用しうる化合物の中から適宜選択することができる。特に、例えば、前記(B)成分として、ノボラック樹脂を単独で用いる場合には、後述する「(A+C)成分」が好ましく、以下に例示するシアニン染料A等がより好ましい。(A+C)成分については後述する。

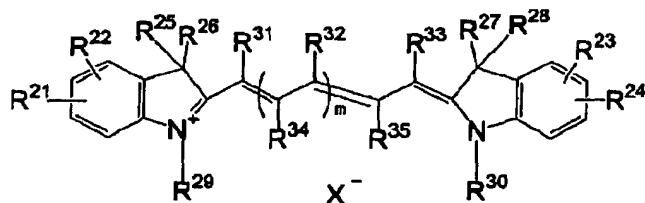
【0080】(C)成分と前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との配合比(C/B)としては、一般に1/99~25/75が好ましい。前記混合比が、1/99未満、即ち、(C)成分が少なすぎると、アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用が不十分となり、アルカリ可溶性を低下させることができず、良好に画像形成することができないことがあり、25/75を超える、即ち、(C)成分が多すぎると、相互作用が過大となり、感度が著しく低下することがある。

【0081】-(A+C)成分-

本発明においては、前記(A)成分及び(C)成分に代えて、これら双方の特性を有する化合物((A+C)成分)を用いることができる。前記(A+C)成分は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(A)成分の特性)を有し、しかも700~1200nmの波長領域に吸収域を持つと共に、さらにアルカリ可溶性高分子化合物と良好に相溶しうる塩基性染料である。(A+C)成分は、その分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(C)成分の特性)ため、前記高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を抑制することができる。前記(A+C)成分としては、例えば、下記一般式(Z)で表される化合物を挙げることができる。

【0082】

【化7】



一般式(Z)

【0083】前記一般式(Z)中、R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup>は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup>としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチ

ル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルンボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0084】式中、R<sup>21</sup>~R<sup>30</sup>は、それぞれ独立に置換

基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、前記 $R^{21} \sim R^{30}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0085】式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、前記 $R^{32}$ は、前記 $R^{31}$ 又は $R^{33}$ と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の $R^{32}$ 同士が結合して環構造を形成していてもよい。前記 $R^{31} \sim R^{33}$ としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R^{32}$ 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は、1～8の整数を表し、中でも、1～3が好ましい。

【0086】式中、 $R^{34} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、前記 $R^{34}$ は、 $R^{35}$ と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の $R^{34}$ 同士が結合して環構造を形成していてもよい。前

記 $R^{34} \sim R^{35}$ としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R^{34}$ 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は、1～8の整数を表し、中でも、1～3が好ましい。

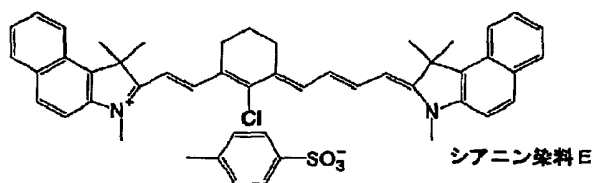
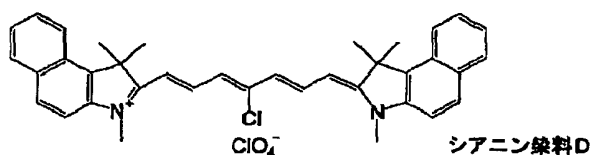
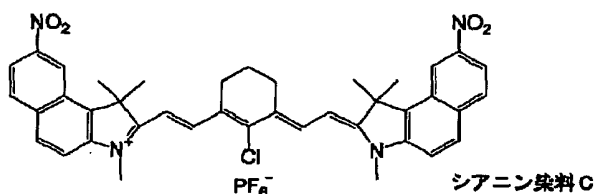
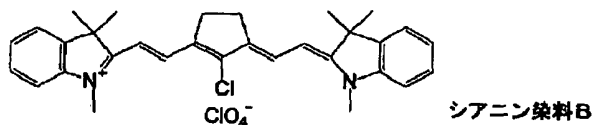
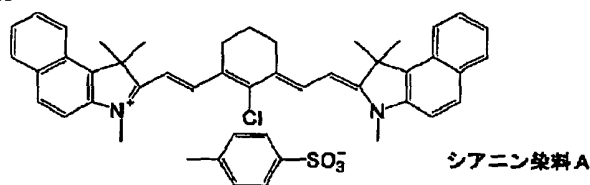
【0087】式中、 $X^-$ は、アニオンを表し、例えば、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等が挙げられる。中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0088】前記一般式(Z)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明においては、これらに限られるものではない。

【0089】

【化8】

23



【0090】上述の(A)成分及び(C)成分に代えて、これら双方の特性を有する前記(A+C)成分を用いる場合、該(A+C)成分と前記(B)成分との使用量比〔(A+C)/(B)〕としては、1/99~30/70が好ましく、1/99~25/75がより好ましい。

【0091】-(D)環状酸無水物-

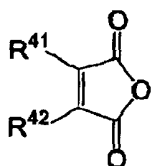
平版印刷用原版には、さらに環状酸無水物を使用する。

該環状酸無水物は、その構造内にカルボン酸無水物のカ\*40

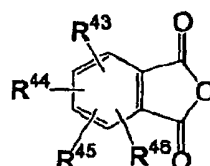
\*ルボニル基と共役する結合を有し、そのカルボニル基の安定性を増すことで分解速度を制御し、保存経時において適当な速度で分解して酸を発生する。そのため、保存経時での現像性劣化を抑え、現像性を長期間安定に維持しうる。前記環状酸無水物としては、下記一般式(I)又は(II)で表される化合物が挙げられる。

【0092】

【化9】



一般式(I)



一般式(II)

【0093】一般式(I)中、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シク

ロアルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシ基若しくはカルボン酸エステル基を表す。尚、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>は、互いに連結して環構造を形成していてもよい。

【0094】前記R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>としては、例えば、水素原子、又は炭素数1～12の無置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基等が好適に挙げられ、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

【0095】前記R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>が互いに連結して環構造を形成する場合、その環状基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、シクロヘキセン基、シクロペンテン基等が挙げられる。前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホン酸エステル、ニトロ基、ニトリル基等が挙げられる。

【0096】前記一般式(II)中、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、塩素等のハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、又は置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシ基若しくはカルボン酸エステル基等を表す。前記R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の無置換のアルキル基、アルケニル基、炭素数6～12のアリール基等が好適に挙げられ、具体的には、メチル基、ビニル基、フェニル基、アリル基等が挙げられる。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホン酸エステル、ニトロ基、ニトリル基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0097】本発明においては、環状酸無水物として、例えば、無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、3-ヒドロキシ無水フタル酸、3-メチル無水フタル酸、3-フェニル無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメット酸、無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、ジクロロ無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸等が好適に挙げられる。

【0098】前記環状酸無水物の含有量としては、画像形成層の全固形分重量に対して0.5～20重量%が好ましく、1～15重量%がより好ましく、1～10重量%が最も好ましい。前記含有量が、0.5重量%未満であると、現像性の維持効果が不十分となることがあり、20重量%を超えると、画像を形成できないことがある。

【0099】-(E)熱により酸を発生する化合物-  
本発明の画像形成材料がネガ型の場合、加熱時に酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」という。)を併用する。この酸発生剤は、100℃以上に加熱することにより分解して酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。前記酸発生剤としては、特願平11-66733号に記載のものが挙げられる。

【0100】前記酸発生剤の添加量としては、画像形成層の全固形分重量に対し0.01～50重量%が好ましく、0.1～40重量%がより好ましく、0.5～30重量%が最も好ましい。

【0101】-(F)酸により架橋する架橋剤-  
本発明の平版印刷用原版がネガ型である場合、酸により架橋する架橋剤(以下、単に「架橋剤」という場合がある。)を併用する。前記架橋剤としては、以下のものを挙げることができる。

(i) アルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物

(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基又はN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(iii) エポキシ化合物

さらに、特願平10-53788号に記載のものやフェノール誘導体等も挙げることができる。

【0102】前記架橋剤の添加量としては、画像形成層の全固形分重量に対し5～80重量%が好ましく、10～75重量%がより好ましく、20～70重量%が最も好ましい。前記フェノール誘導体を架橋剤として使用する場合、該フェノール誘導体の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し5～70重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましい。上記の各種化合物の詳細については、特願平11-66733号に記載されている。

【0103】-その他の成分-

本発明のアルカリ現像処理液を適用するのに好適な平版印刷用原版の画像形成層には、必要に応じて、さらに種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、他の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホニル化合物類を併用することもできる。

【0104】前記環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載の、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- $\Delta^1$ -テトラヒドロ無水フタル酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。前記フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。

【0105】前記有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報等に記載の、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類等が挙げられ、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベ

ンゼンスルホン酸、P-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸等が挙げられる。前記スルホン化合物類としては、例えば、ビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホンとが挙げられる。

【0106】前記他の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類又はスルホン化合物類の添加量としては、画像形成層の全固形分重量に対し、0.05~20重量%が好ましく、0.1~15重量%がより好ましく、0.1~10重量%が最も好ましい。

【0107】また、現象条件に対する処理性の安定性を広げる目的で、特開昭62-251740号公報、特開平3-208514号公報等に記載の非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報等に記載の両性界面活性剤を添加することができる。前記非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。前記両性界面活性剤としては、例えば、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名:アモーゲンK,第1工業(株)製)等が挙げられる。前記非イオン界面活性剤又は両性界面活性剤の使用量としては、画像形成層の全固形分重量に対し、0.05~15重量%が好ましく、0.1重量%がより好ましい。

【0108】前記画像形成層には、露光による加熱後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤や画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。前記焼き出し剤としては、例えば、露光による加熱によって酸を発生する化合物と塩を形成しうる有機染料との組合せが挙げられる。具体的には、特開昭50-36209号、特開昭53-8128号の各公報に記載の、o-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料との組合せ、特開昭53-36223号、特開昭54-74728号、特開昭60-3626号、特開昭61-143748号、特開昭61-151644号及び特開昭63-58440号の各公報に記載の、トリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組合せ、が挙げられる。前記トリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物があり、いずれも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。前記画像着

色剤としては、例えば、前記塩形成性有機染料以外に、他の染料を用いることができ、例えば、油性染料、塩基性染料が好適に挙げられる。

【0109】具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(C.I.42555)、メチルバイオレット(C.I.42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(C.I.145170B)、マラカイトグリーン(C.I.42000)、メチレンブルー(C.I.52015)等を挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載の染料は、特に好ましい。

【0110】前記各種染料の添加量としては、画像形成層の全固形分重量に対し、0.01~10重量%が好ましく、0.1~3重量%がより好ましい。

【0111】また、必要に応じて、その塗膜に柔軟性等を付与する目的で、可塑剤を添加することもできる。前記可塑剤としては、例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が挙げられる。

【0112】さらに、必要に応じて、以下の種々添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、o-キノンジアド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の、熱分解性で、未分解状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる化合物を併用することができる。該化合物の添加は、画像部の現象液への溶解阻止能の向上を図る点で好ましい。

【0113】前記オニウム塩としては、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等が挙げられる。中でも、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T. S. Balle et al, Polymer, 21, 423 (1980), 特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p47



8 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al. *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977). *Chem. & Eng. News*, No. v. 28, p. 31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、

【0114】J. V. Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同3, 902, 114号、同410, 201号、同399, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、

【0115】J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al., *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0116】上記のうち、ジアゾニウム塩が好ましく、中でも、特開平5-158230号公報に記載のものがより好ましい。

【0117】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリンナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキ

シ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0118】前記*o*-キノンジアジド化合物としては、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものが挙げられ、種々の構造の化合物を用いることができる。前記*o*-キノンジアジドは、熱分解により、結着剤の溶解抑制能を喪失し、且つ*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化する、両効果により平版印刷用原版の溶解性を助ける。

【0119】上記のような*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト-センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用可能であるが、中でも、種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物又は芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好ましい。また、特公昭43-28403号公報に記載の、ベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3, 046, 120号、同第3, 188, 210号に記載の、ベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好ましい。

【0120】さらに、ナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも好ましい。その他、例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2, 797, 213号、同第3, 454, 400号、同第3, 544, 323号、同第3, 573, 917号、同第3, 674, 495号、同第3, 785, 825号、英国特許第1, 227, 602号、同第1, 251, 345号、同第1, 267, 005号、同第1, 329, 888号、同第1, 330, 932号、ドイツ特許第854, 890号等に記載のものも有用である。これらの化合物は、単独でも、数種を組合せて混合物として使用してもよい。

【0121】前記オニウム塩、*o*-キノンジアジド化合

物、芳香族スルホン酸エステル等の添加量としては、画像形成層の全固形分重量に対し、0.1～50重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましく、0.5～20重量%が最も好ましい。

#### 【0122】-支持体-

画像形成層を設けるための支持体としては、例えば、純アルミニウム板、アルミニウム合金板、アルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルム等が挙げられる。アルミニウム板の表面は、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸透処理、或いは、陽極酸化処理等の表面処理が施されていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細に記載の、砂目立てした後にケイ酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理したアルミニウム板、特公昭47-5125号公報に記載の、アルミニウム板を陽極酸化処理した後、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液中で浸漬処理したアルミニウム板も好ましい。

【0123】前記陽極酸化処理としては、例えば、リン酸、クロム酸、硝酸、ホウ酸等の無機酸若しくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸又はこれらの塩の水溶液若しくは非水溶液の単独若しくは二種以上を組合わせた電解液中で、アルミニウム板を陽極として電流を流すことにより施される。また、米国特許第3,658,662号明細書に記載のシリケート電着も有効である。

【0124】また、米国特許第4,087,341号明細書、特公昭46-27481号公報、特開昭52-30503号公報に記載の、電解グレインを施した支持体に前記陽極酸化処理を施したのもも有用である。米国特許第3,834,998号明細書に記載の、砂目立てした後、化学的にエッチングし、さらに陽極酸化処理したアルミニウム板も有用である。

【0125】これらの処理は、支持体の表面を親水性とする目的で施されるほか、支持体上に設けられる画像形成層との有害な反応を防止する目的、画像形成層との密着性を向上させる目的等の種々の目的で施される。

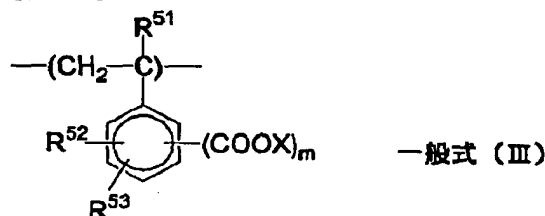
【0126】平版印刷用原版は、感光層として、画像形成層を所望の支持体上に塗布することにより作製することができるが、前記画像形成層の形成前に、必要に応じて、支持体上に下塗り層を設けることもできる。下塗り層に用いる成分としては、種々の有機化合物が挙げられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィ

ン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等が挙げられる。前記有機化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、前述したジアゾニウム塩を下塗りすることも好ましい態様である。

【0127】また、下塗り層としては、下記一般式(II)で表される構成単位を有する有機高分子化合物の少なくとも1種を含む有機下塗り層も好ましい。

#### 【0128】

#### 【化10】



【0129】式中、R<sup>51</sup>は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R<sup>52</sup>及びR<sup>53</sup>は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、-OR<sup>54</sup>、-COOR<sup>55</sup>、-CONHR<sup>56</sup>、-COR<sup>57</sup>又は-CNを表し、前記R<sup>52</sup>及びR<sup>53</sup>は、互いに結合して環構造を形成してもよい。ここで、R<sup>54</sup>～R<sup>57</sup>は、それぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。Xは、水素原子、金属原子、-NR<sup>58</sup>R<sup>59</sup>R<sup>60</sup>R<sup>61</sup>を表す。ここで、前記R<sup>58</sup>～R<sup>61</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を表し、R<sup>58</sup>及びR<sup>59</sup>は、互いに結合して環構造を形成してもよい。mは、1～3の整数を表す。

【0130】前記下塗り層の乾燥塗布量としては、2～200mg/m<sup>2</sup>が好ましく、5～100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。前記乾燥塗布量が、2mg/m<sup>2</sup>未満であると、十分な膜性が得られないことがある。一方、200mg/m<sup>2</sup>を超えて塗布しても、それ以上の効果を得ることはできない。

【0131】前記下塗り層は、下記方法により設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた下塗り層用溶液をアルミニウム板等の支持体上に塗布、乾燥して設ける方法、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた下塗り層用溶液に、アルミニウム板等の支持体を浸漬して前記有機化合物を吸着させ、その後水等で洗浄、乾燥して設ける方法、である。

【0132】前者では、前記有機化合物の0.005～10重量%濃度の下塗り層用溶液を用いることが好まし

い。一方、後者では、下塗り層用溶液の前記有機化合物の濃度としては、0.01～20重量%が好ましく、0.05～5重量%がより好ましい。また、浸漬温度としては、20～90℃が好ましく、25～50℃がより好ましい。浸漬時間としては、0.1～20分が好ましく、2秒～1分がより好ましい。

【0133】前記下塗り層用溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や塩酸、リン酸等の酸性物質を用いて、pH1～12の範囲に調整することもできる。また、調子再現性改良を目的として黄色染料を添加することもできる。

【0134】本発明のアルカリ現像処理液により現像する平版印刷用原版は、一般に、上述の各種成分（前記成分(A)～(F)及びその他の成分）を溶媒に溶解して画像形成層用塗布液とし、これを所望の支持体上に塗布して作製する。前記溶媒としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチレトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルグレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\alpha$ -ブチロラクトン、トルエン等が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。また、前記溶媒は、単独でも2種以上を混合してもよい。

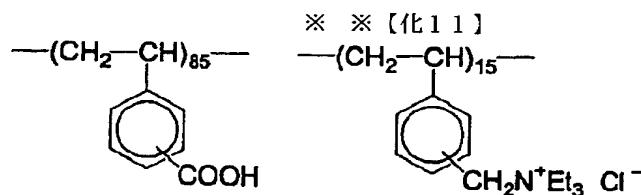
【0135】前記溶媒中における各種成分（前記成分(A)～(F)及びその他の成分）の全固形分濃度としては、1～50重量%が好ましい。また、支持体上に塗布、乾燥して設けられる画像形成層の乾燥塗布量（固形分）としては、一般的に0.5～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0136】支持体上に塗布する方法としては、公知の種々の方法の中から適宜選択できるが、例えば、バーコート塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、グレード塗布、ロー\*

#### <下塗り層用塗布液>

・下記共重合体P（分子量28000）	・・・ 0.3g
・メタノール	・・・ 100g
・水	・・・ 1g

【0143】



共重合体P

\*ル塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像形成層の被膜特性は低下する。

【0137】前記画像形成層用塗布液中には、塗布性を良好化する目的で、界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載のフッ素系界面活性剤等を添加することができる。前記添加量としては、画像形成層の全固形分重量に対して0.01～1重量%が好ましく、0.05～0.5重量%がより好ましい。

【0138】本発明の平版印刷用原版は、赤外線レーザーで記録することができる他、紫外線ランプによる記録やサーマルヘッド等による熱的な記録も可能である。前記赤外線レーザーとしては、波長700～1200nmの赤外線を放射するレーザーが好ましく、同波長範囲の赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーがより好ましい。

【0139】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。尚、実施例中の「%」は、全て「重量%」を表す。

【0140】<平版印刷用原版の作製>0.3mm厚のアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミスー水懸濁液を用い、この表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。洗浄後、このアルミニウム板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗した後、さらに20%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、再度水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は、約3g/m<sup>2</sup>であった。

【0141】次に、このアルミニウム板を7%硫酸を電解液として、電流密度15A/dm<sup>2</sup>の直流電流で3g/m<sup>2</sup>の陽極酸化被膜を設けた後、水洗、乾燥した。これを、30℃のケイ酸ナトリウム2.5%水溶液で10秒処理し、下記下塗り層用塗布液を塗布し、80℃下で15秒間乾燥して支持体を得た。乾燥後の下塗り層の乾燥塗布量は、15mg/m<sup>2</sup>であった。

【0142】

【0144】得られた支持体上に下記画像形成層用塗布液を、乾燥塗布量が $1.8\text{ g/m}^2$ となるように塗布

＜画像形成層用塗布液＞

・ m, p-クレゾールノボラック〔(B)成分〕	1.0 g
(m/p比=6/4, 重量平均分子量8000、未反応クレゾールを0.5%含有)	
・ シアニン染料A〔(A+C)成分〕	0.1 g
・ 無水フタル酸〔(D)成分〕	0.05 g
・ p-トルエンスルホン酸	0.002 g
・ エチルバイオレット	0.02 g
(対イオン: 6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸)	
・ ナフトキノン1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物	0.01 g
・ フッ素系界面活性剤	0.05 g
(商品名: メガファックF-177, 大日本インキ化学工業(株)製)	
・ メチルエチルケトン	8 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	4 g

【0146】(実施例1~8及び比較例1~3)

＜SiO<sub>2</sub>含有のアルカリ現像処理液の作製＞酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>及びアルカリ酸化物M<sub>2</sub>O(M=K, Na, Li)の混合モル比SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>Oが1.1のケイ酸カリウム4.0%水溶液1Lに、アルカリ現像処理液全重量の1%量に相当する、下記表1に示す添加物を添加し、さらにカリウム含有率が表1に記載の含有率となるように調整して、本発明のアルカリ現像処理液(1)~(8)及びアルカリ現像処理液(9)~(11)を作製した。

【0147】上記より得られた平版印刷用原版に、出力500mW、波長830nm、ビーム径17μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザーを用いて主走査速度5m/秒にて露光し、25℃に保持した。この平版印刷用原版を、下記表1の通り、前記アルカリ現像処理液(1)~(11)のそれぞれに3枚ずつ浸漬して現像処理し、1分後、3分後及び5分後に1枚ずつ取り出して各々水洗いし、平版印刷板を得た。

【0148】＜現像安定性の評価＞上記のようにして、1分、3分、5分間現像して得た各平版印刷版の「非画像部の残膜」、「画像部の欠膜」を下記基準に従い目視により観察し、官能評価を行った。評価した結果を以下の表2に示す。

(基準)

－非画像部の残膜－

○: 画像形成層の残膜は認められなかった。

△: 若干画像形成層の残膜が認められた。

×: 現像不良が認められ、明らかに画像形成層が残存していた。

－画像部の欠膜－

○: 画像部に欠膜は認められなかった。

△: 若干画像部に欠膜が認められ、実用上問題ないレベルであった。

×: 画像部に欠膜による画像欠陥を生じた。

【0149】(実施例9~16及び比較例4~6)

＜非還元糖含有のアルカリ現像処理液の作製＞非還元糖と塩基とを組合せた、D-ソルビット/アルカリ酸化物M<sub>2</sub>O(M=K, Na, Li)よりなるD-ソルビットカリウム塩5.0%水溶液1Lに、アルカリ現像処理液全重量の1%量に相当する、下記表1に示す添加物を添加し、さらにカリウム含有率が表1に記載の含有率となるように調整して、本発明のアルカリ現像処理液(12)~(19)及びアルカリ現像処理液(20)~(22)を作製した。

【0150】実施例1~8及び比較例1~3で用いたアルカリ現像処理液に代えて、下記表1の通り、本発明のアルカリ現像処理液(12)~(19)及びアルカリ現像処理液(20)~(22)を用いたこと以外、実施例1~8及び比較例1~3と同様にして平版印刷板を得た。また、得られた平版印刷版を、実施例1等と同様にして評価、観察を行った。その結果を以下の表2に示す。

【0151】

【表1】

	SiO <sub>2</sub> 含有 アルカリ現像 処理液 No.		非還元糖含有 アルカリ現像 処理液 No.	添加物	アルカリ成分中の K <sup>+</sup> 含有率
実施例1	(1)	実施例9	(12)	ホリエチレングリコール1000 (EO=22)	100%
実施例2	(2)	実施例10	(13)	ホリエチレングリコール1000 (EO=22)	75%(Na:25%)
実施例3	(3)	実施例11	(14)	ホリエチレングリコール1000 (EO=22)	50%(Na:50%)
実施例4	(4)	実施例12	(15)	トリエタノールアミン EO付加物(EO=20)	100%
実施例5	(5)	実施例13	(16)	トリメチロールプロピルエーテル EO付加物(EO=20)	100%
実施例6	(6)	実施例14	(17)	エチレンジアミン EO付加物(EO=20)	100%
実施例7	(7)	実施例15	(18)	ジグリセリルエーテル EO付加物(EO=20)	100%
実施例8	(8)	実施例16	(19)	ソルビトール EO付加物(EO=20)	100%
比較例1	(9)	比較例4	(20)	ホリエチレングリコール1000 (EO=22)	25%(Na:75%)
比較例2	(10)	比較例5	(21)	なし	100%
比較例3	(11)	比較例6	(22)	なし	25%(Na:75%)

【0152】

\* \* 【表2】

	アルカリ 現像処理液	非画像部の残膜評価			画像部の欠膜評価		
		1分間	3分間	5分間	1分間	3分間	5分間
実施例1、9	(1)、(12)	○	○	○	○	○	○
実施例2、10	(2)、(13)	○	○	○	○	○	○
実施例3、11	(3)、(14)	○	○	○	○	○	○
実施例4、12	(4)、(15)	○	○	○	○	○	○
実施例5、13	(5)、(16)	○	○	○	○	○	○
実施例6、14	(6)、(17)	○	○	○	○	○	○
実施例7、15	(7)、(18)	○	○	○	○	○	○
実施例8、16	(8)、(19)	○	○	○	○	○	○
比較例1	(9)	×	△	○	△	×	×
比較例2	(10)	△	○	○	△	×	×
比較例3	(11)	×	△	○	×	×	×
比較例4	(20)	×	△	○	△	×	×
比較例5	(21)	△	○	○	△	×	×
比較例6	(22)	×	△	○	×	×	×

【0153】表2より明らかなように、エチレンオキサイド付加物を含有し、さらにアルカリ現像液中のアルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンの総含有量に対するカリウムイオン含有率（モル比）を50～100%とした本発明のアルカリ現像処理液（1）～（8）及び（12）～（19）では、SiO<sub>2</sub>含有及び非還元糖含有のいずれの現像液系においても、画像部に欠膜による画像欠陥はなく、また、非画像部においても画像形成層

の残存も認められず、高鮮鋭で鮮明な画像を形成することができた。一方、エチレンオキサイド付加物を含有し、且つカチオン総含有量に対するカリウムイオン含有率を50～100%としなかったアルカリ現像処理液（9）～（11）、（20）～（22）では、非画像部に完全に溶解せずに画像形成層が残存し、また、画像部では欠膜による画像欠陥を生じ、安定な現像処理を行うことはできなかった。

【0154】

【発明の効果】本発明によれば、画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成しうる平版印刷版用アルカリ現像処理液を提供することができる。本発明の平版印刷版の製版方法によれば、現像性を維持しながら\*

\*ら画像部に画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を提供することが可能となる。特に、ドット部や細線等を含む精細な画像をより高鮮鋭に再現することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 増田 任行  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA06 EA04 GA09 GA10 GA11